



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 40 27 300 A 1**

⑤1 Int. Cl. 5:  
**B 01 D 53/14**  
C 10 K 1/16

DE 40 27 300 A 1

②1 Aktenzeichen: P 40 27 300.8  
②2 Anmeldetag: 29. 8. 90  
④3 Offenlegungstag: 5. 3. 92

⑦1 Anmelder:  
Linde AG, 6200 Wiesbaden, DE

⑦2 Erfinder:  
Landeck, Heiner, Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., 8000  
München, DE; Ranke, Gerhard, Dipl.-Ing., 8134  
Pöcking, DE

⑤4 Verfahren zur selektiven Entfernung anorganischer und/oder organischen Schwefelverbindungen

⑤7 Für die selektive Entschwefelung von Gasen kommt ein physikalisch wirkendes Waschmittel zur Anwendung, dessen Grundstruktur ein Heterocyclus mit fünf und mehr Ringatomen ist, der wenigstens drei Heteroatome enthält und wobei wenigstens ein Heteroatom Stickstoff ist. Als weiteres Heteroatom wird Sauerstoff eingesetzt. Der Heterostickstoff darf keinen Wasserstoffliganden tragen, sondern muß entweder doppelt gebunden oder organylsubstituiert sein. Bevorzugte Grundstrukturen sind die fünf- und sechsgliedrigen voll und teilweise ungesättigten Triazole, Oxadiazole, Triazine und Oxadiazine und die vollgesättigten Triazolidine, Oxadiazolidine, Triazinane und Oxadiazinane.

DE 40 27 300 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Entfernung anorganischer und/oder organischer Schwefelverbindungen, wie  $H_2S$ ,  $COS$ ,  $CS_2$ , Mercaptanen und dergleichen, aus Gasen, die wenigstens eine weitere Komponente  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $Ar$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  und aliphatische Kohlenwasserstoffe enthalten, durch Wäsche mit einem physikalisch wirkenden Waschmittel.

Für die selektive Entschwefelung von Gasen, die neben  $H_2S$  weitere anorganische und organische Schwefelverbindungen, wie beispielsweise  $COS$ ,  $CS_2$ , Mercaptane etc., enthalten können, werden sowohl physikalische als auch chemische Waschverfahren eingesetzt.

Erläuterungen zu den unterschiedlichen Waschverfahren sind zu finden bei A. L. Kohl, F. C. Riesenfeld: "Gas Purification", 4th ed., Gulf Publishing Co., Houston/Texas (1985); S. A. Newman (Editor): "Acid and Sour Gas Treating Processes", Gulf Publishing Co., Houston/Texas (1985); sowie bei R. N. Maddox: "Gas Conditioning and Processing", Vol. IV, Campbell Petroleum Series, Norman/Oklahoma (1982).

Bei den physikalischen Wäschen werden aufgrund unterschiedlicher spezifischer physikalischer zwischenmolekularer Wechselwirkungen zwischen einzelnen funktionellen Gruppen des Waschmittels oder des Waschmittelmoleküls in seiner strukturellen Zusammensetzung als Ganzem bevorzugt einzelne Gaskomponenten aus Gasgemischen absorbiert. Das spezifische Löslichkeitsverhalten wird auch durch die unterschiedliche Anordnung gleicher funktioneller Gruppen im Waschmittelmolekül beeinflusst, da unterschiedliche Nachbarschaften der funktionellen Gruppen eine unterschiedliche Elektronenkonfiguration bedingen. In diesen Prozessen werden die wichtigsten Verfahrensschritte, d. h. die Absorption der auszuwaschenden Stoffe und die Regenerierung des Waschmittels, durch das spezifische physikalische Löslichkeitsverhalten der einzelnen Gaskomponenten bestimmt.

Als physikalisch wirkende Waschmittel werden bei den bekannten Verfahren neben anderen beispielsweise Methanol, N-Methylpyrrolidon (NMP) und Polyethylenglykoldialkylether (PGE) eingesetzt.

Die Sauergasentfernung mittels chemischer Wäsche beruht auf einem vollkommen anderen Prinzip. So wird dort bei der Sauergasabtrennung ausgenutzt, daß zwischen einzelnen Lösungsmittelkomponenten und den auszuwaschenden Sauergasbestandteilen spezifische chemische bzw. elektrolytische Reaktionen ablaufen. Bei diesen Prozessen sind somit neben den physikalischen, chemischen und elektrolytischen Gleichgewichten die Kinetik und die Transportvorgänge die dominierenden Größen.

Bei selektiven chemischen Wäschen werden bei den bekannten Verfahren für die selektive Entschwefelung bevorzugt tertiäre Amine, z. B. Methyldiethanolamin (MDEA), in wäßrigen Lösungen verwendet, wobei üblicherweise der Wassergehalt größer als 40 Gew.-% ist.

Es ist auch bekannt, die Schwefelkomponenten durch sowohl physikalisch als auch chemisch wirkende Wäschen, sog. Hybridwäschen, zu entfernen. Dieser Wäschetyp macht sich die Vorteile der chemischen wie auch der physikalischen Wäsche zunutze: So können beispielsweise durch die Anwesenheit rein physikalisch wirkender Waschmittelkomponenten auch organische Schwefelverbindungen ausgewaschen werden, was bei einer rein chemischen Wäsche nur bedingt möglich ist.

Zur Erhöhung der Selektivität zwischen  $CO_2$  und  $H_2S$  wird bei diesen Prozessen u. a. die Tatsache spezifisch ausgenutzt, daß in wäßrigen Lösungen die elektrolytischen und chemischen Reaktionen von  $CO_2$  teilweise kinetisch gehemmt sind und wesentlich langsamer ablaufen als die von  $H_2S$ . Da jedoch  $H_2S$  bis auf einen Restgehalt von wenigen ppm ausgewaschen werden muß, werden normalerweise 20 bis 30 Prozent des in Rohgas enthaltenen  $CO_2$  mitausgewaschen.

Bei den bekannten physikalischen Waschmitteln besteht ein wesentlicher Nachteil darin, daß neben  $H_2S$  und schwerer flüchtigen Schwefelkomponenten (beispielsweise Mercaptane,  $CS_2$  etc.) ein beträchtlicher Teil des  $CO_2$  sowie höhere Kohlenwasserstoffe mitausgewaschen werden. Eine wenigstens teilweise Abtrennung dieser mitausgewaschenen Stoffe von den Schwefelkomponenten ist meistens erforderlich, um eine schwefelreiche Fraktion zu erhalten, mit der die Umwandlungsreaktionen zu elementarem Schwefel problemlos durchgeführt werden können. Dies hat in vielen Fällen eine Komplizierung des Waschprozesses und einen Anstieg der Verbrauchs- und der Investitionskosten zur Folge. Entsprechend dem Dampfdruck des Waschmittels enthält sowohl das gereinigte Produktgas als auch die Schwefelkomponentenfraktion unerwünschte Waschmittelbestandteile, die einerseits den Betriebsmittelbedarf erhöhen und andererseits eventuell störende Verunreinigungen im Produktgas darstellen.

Die wichtigsten Nachteile bei chemischen Wäschen bestehen darin, daß die Selektivität zwischen  $H_2S$  und  $CO_2$  gering ist und der Energieverbrauch bei der Regenerierung des beladenen Waschmittels relativ hoch ist. Außerdem ist bei chemischen Wäschen die Beladung des Waschmittels vom chemischen Gleichgewicht abhängig. Da die chemischen Gleichgewichte nur wenig vom Druck abhängen, werden die chemischen Wäschen bevorzugt bei niedrigen Drücken eingesetzt.

Bei schwefelhaltigen, unter Druck stehenden Synthesegasen mit einem höheren  $CO_2$ -Gehalt, bei denen  $CO_2$  im gereinigten Gas verbleiben kann oder soll und die Schwefelkomponenten bis auf wenige ppm entfernt werden sollen, ist der Einsatz physikalischer Wäschen gegenüber chemischen Wäschen wesentlich vorteilhafter.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, für die selektive Entschwefelung von Gasen ein Waschmittel zur Verfügung zu stellen, welches einerseits eine gute Selektivität zwischen  $H_2S$  und  $CO_2$  aufweist und andererseits die Möglichkeit bietet, auch  $COS$  und organische Schwefelverbindungen zu entfernen, und das weiterhin einen niedrigen Dampfdruck besitzt, so daß die Wäsche nahe Umgebungstemperatur betrieben werden kann.

Die Erfindung löst diese Aufgabe, indem als Waschmittel eine Verbindung eingesetzt wird, deren Grundstruktur ausgewählt ist aus den Heterocyclen mit einer Gliederzahl  $n$  größer/gleich 5 mit wenigstens drei Heteroatomen, von denen mindestens eines ein Stickstoffheteroatom ist, und wobei der Stickstoff doppelt gebunden oder

einfach gebunden und organylsubstituiert ist.

Unter einem doppelt gebundenen Stickstoffheteroatom ist zu verstehen, daß der Stickstoff heteroaromatisch bzw. mit einer Doppelbindung und einer Einfachbindung vollständig im Ring gebunden vorliegt.

Die im weiteren benutzte Nomenklatur ist dem "Lehrbuch der Organischen Chemie", Beyer & Walter, 21. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1988) sowie "Die systematische Nomenklatur der organischen Chemie", D. Hellwinkel, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1986) entnommen.

Bei den erfindungsgemäßen Waschmitteln handelt es sich um Verbindungen, deren Grundstruktur ein Heterocyclen mit fünf und mehr Ringatomen ist, wobei fünf- und sechsgliedrige Ringe bevorzugt werden. Weiterhin enthält der Heterocyclen wenigstens drei Heteroatome, wobei neben Stickstoff noch Sauerstoff als Heteroatom auftritt. Bevorzugt werden Heterocyclen mit drei Heteroatomen.

Bei den erfindungsgemäßen Grundstrukturen der Waschmittel ist jedweder Sättigungsgrad möglich. So fallen darunter die Heteroalkane, welche gesättigte, heterocyclische Verbindungen sind, wie auch die als Heteroaromaten bezeichneten maximal ungesättigten Fünf- und Sechsringe, sowie die sog. Heteroalkene, die vom Sättigungsgrad zwischen den Heteroalkanen und den Heteroaromaten einzuordnen sind.

Da es sich im erfindungsgemäßen Fall um ein physikalisches Waschverfahren handelt und damit ein physikalisch wirkendes Waschmittel zur Anwendung kommt, dürfen die einfach gebundenen Stickstoffatome im Heterocyclen keinen Wasserstoff als Liganden tragen, sondern müssen tertiäre Stickstoffatome sein. Bei den Derivaten der erfindungsgemäßen Heteroalkane müssen somit die Stickstoffheteroatome organylsubstituiert sein. Die einfach gebundenen Stickstoffatome der erfindungsgemäßen Heteroalkene sind demgemäß organylsubstituiert, während Stickstoffheteroatome, die an Doppelbindungen beteiligt sind, genau wie bei den Heteroaromaten keinen Organylrest und keinen Wasserstoff als Liganden tragen. Besitzt beispielsweise ein Heterocyclen drei Stickstoffheteroatome, so müssen alle Wasserstoffliganden dieser drei Stickstoffheteroatome für den Fall, daß es sich um ein Heteroalkan handelt, organylsubstituiert sein. Liegt der erfindungsgemäße Heterocyclen als Heteroalken vor, so können die Stickstoffe wahlweise im Ring doppelt gebunden sein oder müssen bei Einfachbindungen Organylsubstituenten tragen, wobei Mischformen auftreten können.

Bei den Derivaten der erfindungsgemäßen Heteroalkane und Heteroalkene können die Substituenten gleich oder unterschiedlich sein. So können bei den erfindungsgemäßen Heteroalkanen mit drei Stickstoffheteroatomen maximal drei unterschiedliche Substituenten an den Stickstoffatomen auftreten.

Um als Waschmittel zur selektiven Entschwefelung verwendbar zu sein, müssen die genannten Heterocyclen bei den Waschbedingungen chemisch und thermisch stabil sein. Da die Stabilität mit steigender Sättigung zunimmt, werden die Heteroalkane gegenüber den Heteroalkenen und diese wiederum gegenüber den Heteroaromaten bevorzugt.

Als besonders vorteilhaft hat sich bei Heterocyclen mit unterschiedlichen Heteroatomen erwiesen, wenn die Anzahl der Stickstoffheteroatome die Anzahl der weiteren Heteroatome mindestens um eins überwiegt.

Besonders bevorzugt werden Stickstoffheterocyclen mit drei Stickstoffheteroatomen. Die fünf- und sechsgliedrigen Vertreter dieser Stickstoffheterocyclen werden bei den Heteroalkanen und Heteroaromaten als Triazole bzw. Triazine und bei den erfindungsgemäßen Derivaten der Heteroalkane als Triazolidine bzw. Triazinane bezeichnet. Jeder chemisch stabile Vertreter dieser Grundstrukturen und der daraus gebildeten Derivate kann als Waschmittel für die selektive Entschwefelung eingesetzt werden.

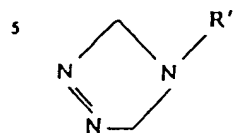
Wird eines der Stickstoffheteroatome durch ein Sauerstoffatom ersetzt, so erhält man weitere erfindungsgemäße Grundstrukturen. Die fünf- und sechsgliedrigen Heteroalkene bzw. Heteroaromaten dieses Strukturtyps werden als Oxadiazole bzw. Oxadiazine bezeichnet. Analog dazu werden die Derivate dieser Heteroalkane unter den Bezeichnungen Oxadiazolidine bzw. Oxadiazinane zusammengefaßt.

In der folgenden Tabelle I sind die wesentlichen Grundstrukturen der erfindungsgemäßen Waschmittel für fünf- und sechsgliedrige Ringe dargestellt.

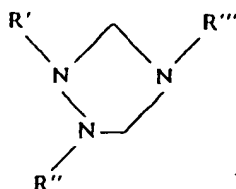
Tabelle I

Die nachfolgenden Grundstrukturen zeigen jeweils nur einen beispielhaften Vertreter aller möglichen konstitutionsisomeren Formen der erfindungsgemäßen fünf- und sechsgliedrigen Heterocyclen mit drei Stickstoffheteroatomen bzw. zwei Stickstoffatomen und einem Sauerstoffatom und ihrer Derivate.

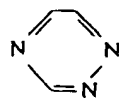
1,2,4-Triazol



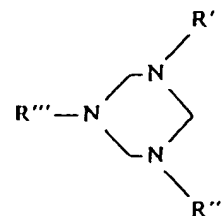
1,2,4-Triazolidin



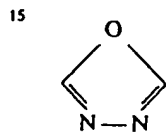
1,2,4-Triazin



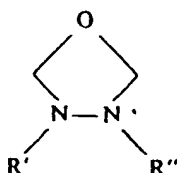
1,3,5-Triazinan



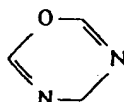
1,3,4-Oxadiazol



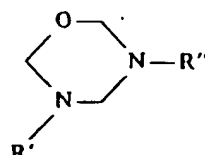
1,3,4-Oxadiazolidin



1,3,5-Oxadiazin



1,3,5-Oxadiazinan



25 R', R'', R''' bezeichnen Organylreste am substituierten einfachgebundenen Stickstoffheteroatom (vgl. Tabelle II).

Die vorgenannten Typen zählen zu den besonders bevorzugten Grundstrukturen der erfindungsgemäßen Waschmittel.

Wie bereits erläutert, handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Waschmitteln um physikalisch wirkende Waschmittel, weshalb der Wasserstoff am einfach gebundenen Stickstoff organylsubstituiert sein muß.

Erfindungsgemäß sind der oder die Organylsubstituenten an allen einfach gebundenen Stickstoffheteroatomen Alkyl-, Alkylaminodialkyl-, Alkylketonalkyl-, Alkyletheralkyl-, Alkylamidalkyl-, Alkylpolyaminodialkyl-, Alkylpolyether- oder Alkylpolyetherdialkylaminoreste (vgl. Tabelle II).

Durch gezielte Substitution an den einfach gebundenen Stickstoffheteroatomen können die Wascheigenschaften, ausgehend von der jeweiligen Grundstruktur, so verändert werden, daß sie an spezielle Randbedingungen des Waschprozesses optimal angepaßt sind. Derartige Randbedingungen sind beispielsweise vorgegeben durch die Zusammensetzung des zu behandelnden Rohgases, dessen Temperatur, die Weiterverarbeitung der gewonnenen schwefelhaltigen Fraktion oder beispielsweise die Temperatur der Regenierung.

Weiterhin lassen sich erfindungsgemäß die Wascheigenschaften durch gezielte Substitutionen an einem oder mehreren Ringkohlenstoffatomen steuern.

Mit Vorteil kann dabei wenigstens ein Wasserstoffligand an einem oder mehreren Ringkohlenstoffatomen durch eine Alkyl-, Alkylaminodialkyl-, Alkylketonalkyl-, Alkyletheralkyl-, Dialkylamidalkyl-, Alkylpolyaminodialkyl-, Alkylpolyether- oder Alkylpolyetherdialkylaminogruppe substituiert werden.

Unter den vorgenannten Substituenten nehmen die Aminosubstituenten eine Sonderstellung ein. Diese Liganden an den Stickstoffheteroatomen oder Ringkohlenstoffatomen müssen ausschließlich tertiäre Aminogruppen enthalten, d. h. es darf keine Stickstoff-Wasserstoff-Bindung vorhanden sein (vgl. Tabelle II).

Als besonders vorteilhafte Substituenten erweisen sich hierbei Alkylaminodialkylgruppen.

Ebenso wie die Stickstoffheteroatome können die Ringkohlenstoffatome gleich oder unterschiedlich substituiert sein.

Als besonders vorteilhaft erweist sich weiterhin, wenigstens eine Methylengruppe im Ring durch eine Ringketongruppe zu ersetzen.

Die folgende Tabelle II zeigt die erfindungsgemäßen Organylsubstituenten (Liganden) für die Stickstoffheteroatome und die Ringkohlenstoffatome.

Tabelle II

Organyl-Substituenten (Liganden)	Stickstoffheteroatom	Ringkohlenstoffatom	
-Alkyl	$-(CH_2)_m-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$	5
-Alkyl-amino-dialkyl	$\begin{array}{c} C_{n_1} H_{2n_1+1} \\   \\ -(CH_2)_h-N \\   \\ C_{n_2} H_{2n_2+1} \end{array}$	$\begin{array}{c} C_n H_{2n+1} \\   \\ -(CH_2)_h-N \\   \\ C_{n_1} H_{2n_1+1} \end{array}$	10 15
-Alkyl-keton-alkyl	$\begin{array}{c} O \\    \\ -(CH_2)_h-C-C_{n_1} H_{2n_1+1} \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\    \\ -(CH_2)_h-C-C_{n_1} H_{2n_1+1} \end{array}$	20
-Alkyl-ether-alkyl	$-(CH_2)_h-O-C_{n_1} H_{2n_1+1}$	$-(CH_2)_h-O-C_{n_1} H_{2n_1+1}$	25
-Alkyl-amid-dialkyl	$\begin{array}{c} C_{n_1} H_{2n_1+1} \\   \\ N \\   \\ -(CH_2)_h-C-C_{n_2} H_{2n_2+1} \\    \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} C_{n_1} H_{2n_1+1} \\   \\ N \\   \\ -(CH_2)_h-C-C_{n_2} H_{2n_2+1} \\    \\ O \end{array}$	30
-Alkyl-polyamino-dialkyl	$\begin{array}{c} C_{n_2} H_{2n_2+1} \\   \\ [(CH_2)_{h_1}-N]-C_{n_3} H_{2n_3+1} \\   \\ -(CH_2)_h-N \\   \\ [(CH_2)_{h_4}-N]-C_{n_6} H_{2n_6+1} \\   \\ C_{n_5} H_{2n_5+1} \end{array}$	$\begin{array}{c} C_{n_2} H_{2n_2+1} \\   \\ [(CH_2)_{h_1}-N]-C_{n_3} H_{2n_3+1} \\   \\ -(CH_2)_h-N \\   \\ [(CH_2)_{h_4}-N]-C_{n_6} H_{2n_6+1} \\   \\ C_{n_5} H_{2n_5+1} \end{array}$	35 40
-Alkyl-polyether	$-[(CH_2)_h-O]_k-(CH_2)_m-CH_3$	$-(CH_2)_m-O-[(CH_2)_h-O]_k-(CH_2)_m-CH_3$	45
-Alkyl-polyether-dialkyl-amino	$\begin{array}{c} C_{n_2} H_{2n_2+1} \\   \\ -(CH_2)_h-O-[(CH_2)_{h_4}-O]_y-(CH_2)_{h_1}-N \\   \\ C_{n_3} H_{2n_3+1} \end{array}$	$\begin{array}{c} C_{n_2} H_{2n_2+1} \\   \\ -(CH_2)_m-O-[(CH_2)_h-O]_y-(CH_2)_{h_1}-N \\   \\ C_{n_3} H_{2n_3+1} \end{array}$	50

$m = (0, \dots, 4)$ ;  $n, n_1 \dots n_6 = (1, \dots, 4)$ ;

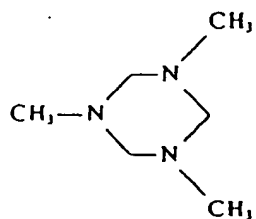
$x = (2, \dots, 6)$ ;  $y = (0, \dots, 6)$ ;

(Bei den Alkylgruppen werden bei  $m, n$  und  $n_i$  ( $i = 1, \dots, 6$ ) kleine Werte bevorzugt.)

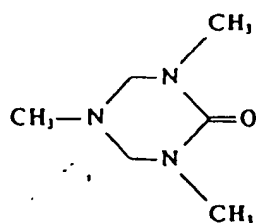
Alle vorgenannten Grundstrukturen erbringen gegenüber dem Stand der Technik bessere Wascheigenschaften, wobei durch gezielte Substitutionen an den Stickstoffheteroatomen und/oder den Ringkohlenstoffatomen die Wascheigenschaften spezifisch an die Prozeßanforderungen angepaßt werden können.

Mit besonderem Vorteil eignen sich folgende Verbindungen im Rahmen der Erfindung als Waschmittel:

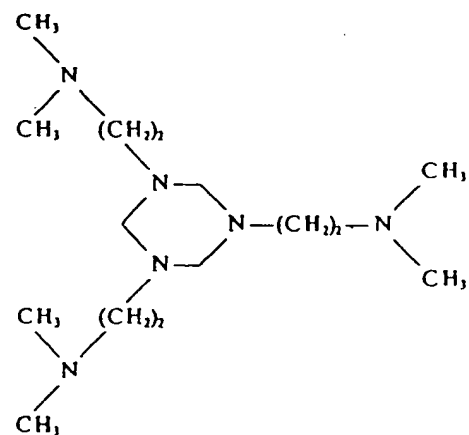
1,3,5-Trimethyl-1,3,5-Triazinan



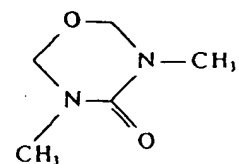
1,3,5-Trimethyl-1,3,5-Triazinan-2-on



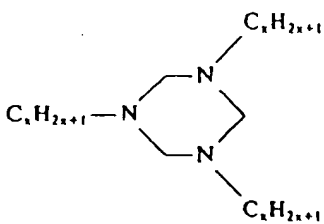
1,3,5-Tri(Dimethylaminoethyl)-1,3,5-Triazinan



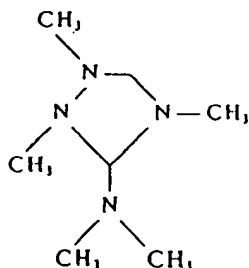
3,5-Dimethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on



1,3,5-Trialkyl-1,3,5-Triazinan (alkyl = ethyl, propyl; x = 2,3)



## 1,2,4-Trimethyl-3-Dimethylamino-1,2,4-Triazolidin



Alle Stoffe der erfindungsgemäßen heterocyclischen Grundstrukturen in Kombination mit einem oder mehreren der genannten Stickstoff- und/oder Ringkohlenstoffsubstituenten oder/und bei Ersetzung von Ringmethylengruppen durch Ringketongruppen erbringen günstigere Waschmitteleigenschaften als bekannte physikalische Waschmittel.

Erfindungsgemäß sind als Waschmittel weiterhin zweikernige Ringsysteme geeignet, wobei wenigstens ein Ring ein erfindungsgemäßer Heterocyclus ist. Zu den erfindungsgemäßen zweikernigen Ringsystemen zählen somit sowohl solche, die einen Carbocyclus und einen erfindungsgemäßen Heterocyclus aufweisen, als auch jene, die aus zwei Heterocyclen zusammengesetzt sind. Dabei kann im Prinzip jeder beliebige Heterocyclus mit einem der erfindungsgemäßen Heterocyclen zu einer Verbindung zusammengesetzt werden. Bevorzugt werden dabei rein heterocyclische Ringsysteme.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung können die zweikernigen Ringsysteme in unterschiedlicher Weise aneinander gebunden sein. So ist vorgesehen, daß ein Ringkohlenstoff- oder Stickstoffheteroatom eines Stickstoffheterocyclus das zweite Ringsystem als Liganden trägt. Ebenso sind heterocyclische Brückensysteme, Stickstoff-Heterospirane sowie kondensierte Ringsysteme zu den erfindungsgemäßen Stoffen zu zählen.

Besonders günstig erweisen sich als Waschmittel zweikernige Ringsysteme, bei welchen die Cyclen über tertiäre Polyalkylaminobrücken verbunden sind.

Tabelle III

## Zweikernige Ringsysteme

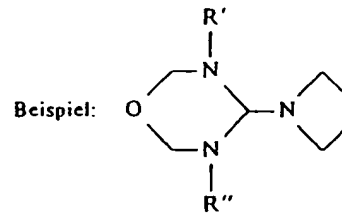
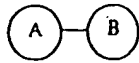
A,  $\bar{A}$  = erfindungsgemäßer Heterocyclus

B,  $\bar{B}$  = Heterocyclus (erfindungsgemäß oder bekannt) oder Carbocyclus

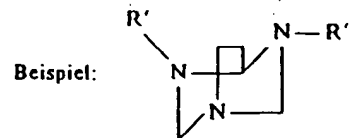
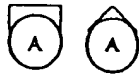
N = Stickstoffheteroatom

C = Ringkohlenstoffatom

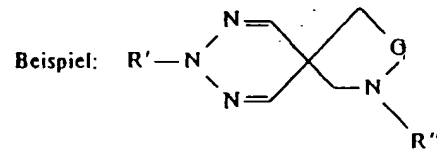
zweikerniges Ringsystem ohne gemeinsames Ringatom



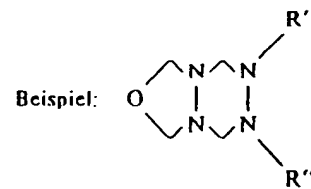
Brückensystem (mit einer Brücke, bestehend aus einer oder mehreren Methylengruppen)



Heterospiran

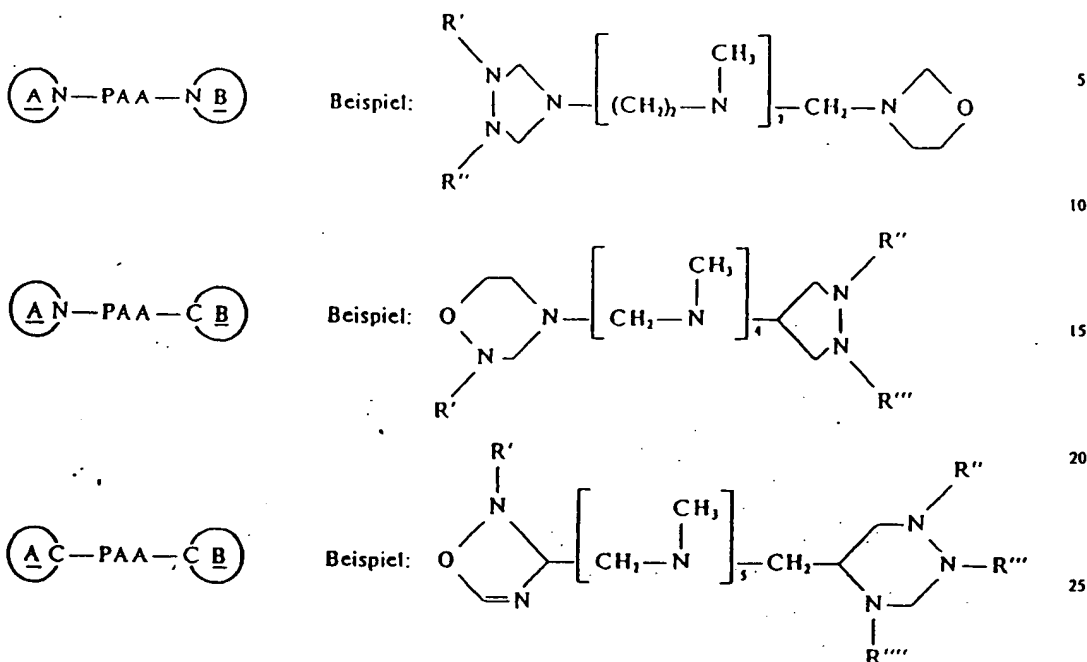


kondensierte Doppelringe





über Polyalkylaminobücke (PAA) verbundene Ringe



Gemäß einer besonderen Weiterbildung der Erfindung können die erfindungsgemäßen Waschmittel nicht nur als Einzelkomponenten eingesetzt werden, sondern auch in einem physikalisch wirkenden Waschmittelkomposit enthalten sein, in welchem wenigstens eine Komponente die Grundstruktur eines erfindungsgemäßen Heterocyclus aufweist.

Der Einsatz eines Waschmittelkomposits bietet oft den Vorteil, daß die Eigenschaften des zur Anwendung kommenden Waschmittelgemisches speziell auf die jeweiligen spezifischen Trennaufgaben abgestimmt werden können. Weiterhin besteht dadurch die Möglichkeit, jene als Waschmittel klassifizierten Heterocyclus, welche unter den Verfahrensbedingungen in fester oder hochviskoser Form vorliegen, in Lösung für die selektive Entschwefelung mittels physikalischer Wäsche zu verwenden. Hierbei wird die Konzentration der festen heterocyclischen Komponenten so gewählt, daß sie bei den Verfahrensbedingungen stets in Lösung verbleiben.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel sind anwendbar in allen physikalischen Wäschen, die auf eine Auswaschung von Schwefelverbindungen, speziell von  $\text{H}_2\text{S}$ , abzielen, während  $\text{CO}_2$  im gewaschenen Produktgas verbleiben kann oder soll, d. h. Waschmittel, welche eine gute Selektivität zwischen Schwefelverbindungen und  $\text{CO}_2$  besitzen. Ebenso eignen sie sich dazu, schwere flüchtige Schwefelverbindungen, wie Mercaptane oder  $\text{CS}_2$  auszuwaschen, wobei dann die Regenerierung des beladenen Waschmittels entsprechend angepaßt werden muß.

Gegenüber den bekannten Waschmitteln ergeben die erfindungsgemäßen Waschmittel verminderte Verbrauchszahlen.

Die auf der Basis der erfindungsgemäßen Grundstrukturen aufgebauten Waschmittel und Waschmittelkomposite enthalten, wie bei physikalischen Waschmitteln üblich, vorzugsweise möglichst wenig Wasser. Der Wasseranteil sollte je nach Waschmittel maximal 5 Gewichtsprozent betragen, bevorzugt werden jedoch 0,1 bis 3 Gewichtsprozent.

Da in den meisten Fällen die von Schwefelkomponenten zu reinigenden Gase Wasser enthalten, wird dieses bei einer Wäsche mit den erfindungsgemäßen Waschmitteln ebenfalls weitgehend entfernt. Eine vorherige, weitgehende Entfernung des Wasseranteils aus dem Rohgas ist daher nicht notwendig. In manchen Fällen ist diese sogar unerwünscht, da das im beladenen Waschmittel mitgelöste Wasser in der Regenerierung als Strippgas wirkt.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel sind geeignet, unter Druck stehende, Schwefelkomponenten enthaltene Rohgase zu behandeln, wobei der Druck in der Waschsäule zwischen 10 und 120 bar, mit Vorzug zwischen 15 und 60 bar, liegt.

Um die erfindungsgemäßen Waschmittel hierbei vorteilhaft einsetzen zu können, sollte die Temperatur der Wäsche zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $80^\circ\text{C}$ , bevorzugt zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$ , liegen.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können zur Reinigung von Rohgasen mit beliebigem  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt herangezogen werden. Besonders günstig ist, wenn der  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteil zwischen 0,1 und 10 mol-% beträgt, mit besonderem Vorzug sollte das Rohgas 0,3 bis 5 mol-%  $\text{H}_2\text{S}$  enthalten.

Der Gehalt an  $\text{CO}_2$  im Rohgas kann ebenfalls beliebige Werte annehmen, vorzugsweise sollte er jedoch zwischen 2 und 25 mol-% liegen.

Unter den genannten Voraussetzungen können mit den erfindungsgemäßen Waschmitteln  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalte im gereinigten Produktgas erreicht werden, die im Bereich weniger ppm liegen.

Weiterhin wird die Anwendung der erfindungsgemäßen Waschmittel am Beispiel der Fig. 1 erläutert und für ausgewählte Vertreter der erfindungsgemäßen Verbindungen mit den bekannten Waschmitteln NMP und PGE verglichen. Die Vergleiche sind aus Tabelle IV ersichtlich.

#### Beispiel

Bei einem Verfahren gemäß Fig. 1 wird ein  $H_2S$  enthaltendes Rohgas von 30 bar und  $40^\circ C$  über Leitung 1 herangeführt und im Wärmetauscher E1 gegen kaltes Produktgas der Leitung 3 auf  $20^\circ C$  abgekühlt. Dabei auskondensierendes Wasser wird in Abscheider D1 abgetrennt, und über Leitung 2 wird das zu reinigende Rohgas in die Waschsäule T1 eingespeist, wo es in Kontakt mit dem Waschmittel gebracht wird. Vor Eintritt in die Waschkolonne wird das regenerierte Waschmittel in E5 auf  $0^\circ C$  abgekühlt. Bei diesem Temperaturniveau ist auch gewährleistet, daß innerhalb der Waschkolonne Wasser nicht als Eis fest ausfallen kann. Am Kopf der Waschkolonne T1 wird über Leitung 3 ein Produktgas abgezogen, welches nahezu vollständig von  $H_2S$  befreit ist. Das Produktgas wird mit einem spezifizierten Gehalt von 10 ppm  $H_2S$  in Wärmetauscher E1 gegen abzukühlendes Rohgas erwärmt und steht zu einer weiteren Verwendung zur Verfügung. Das aus dem Sumpf der Waschsäule T1 mittels Leitung 5 abgezogene beladene Waschmittel enthält neben dem ausgewaschenen  $H_2S$  auch andere Komponenten des Rohgases entsprechend deren physikalischen Löslichkeiten im Waschmittel. Diese mitgelösten Gase werden mit Hilfe einer Zwischenentspannung auf 3,3 bar im Abscheider D2 weitgehend aus dem Waschmittel entfernt und über Leitung 6 mit dem auf 3,3 bar verdichteten, hydrierten "Claus-Off-Gas" vermischt und nach weiteren Kompressionen in C2 auf 10 bar bzw. C3 auf 30 bar mittels Leitung 14 dem Rohgas zugeführt.

Das verbleibende beladene Waschmittel wird über Leitung 7 abgezogen und auf 1,5 bar entspannt, wobei bereits ein Teil des  $H_2S$  sowie die Hauptmenge an noch gelöstem  $CO_2$  ausgast und in Abscheider D3 gasförmig abgetrennt wird.

Das noch schwach mit  $H_2S$  beladene Waschmittel wird im Wärmetauscher E6 mit regeneriertem Waschmittel und in E7 mit Dampf auf  $115^\circ C$  angewärmt und einem oberen Bereich der Regeneriersäule T2 zugespeist. In der Regeneriersäule T2 wird mit Stickstoff das restliche gelöste  $CO_2$  und  $H_2S$  abgestrippt, so daß am Sumpf der Regeneriersäule über Leitung 4 von den gelösten Komponenten befreites Waschmittel abgezogen und zur erneuten Auswaschung in die Waschkolonne T1 zurückgeführt werden kann. Das am Kopf der Regeneriersäule T2 abgezogene Sauer gas wird mit dem aus dem Abscheider D3 kommenden Flashgas der Leitung 9 vermischt und im Wärmetauscher E8 auf  $0^\circ C$  abgekühlt, wobei die Hauptmenge des Waschmitteldampfes auskondensiert. Im anschließenden Abscheider D4 wird das Kondensat abgezogen und dem beladenen Waschmittel vor dem Abscheider D3 zugemischt. Das von Waschmittelanteilen befreite Sauer gas der Leitung 12 wird in eine Clausanlage C geleitet, wo unter Zugabe von Sauerstoff elementarer Schwefel erzeugt wird. Das hydrierte "Claus-Off-Gas" aus Leitung 13, welches noch Schwefelanteile enthält, wird nach Verdichtung in C1 und Abkühlung in E10 dem Flashgas der Leitung 6 zugespeist.

Die folgenden Tabelle IV zeigt anhand ausgewählter Vertreter der erfindungsgemäßen Waschmittel deren Effizienz im Vergleich zu bekannten Waschmitteln.

Tabelle IV

Rohgas = 1000 mol/s; p = 30 bar; T = 40° C

H<sub>2</sub> = 36 mol%  
 CO = 47 mol%  
 CO<sub>2</sub> = 16 mol%  
 H<sub>2</sub>S = 1 mol%

Produktspezifikation = 10 ppm H<sub>2</sub>S in Produktgas (Leitung 3)

	TMTA	TMTO	TDMAT	DMOO	NMP	PGE	
Waschmittelumlauf (kg/s)	21	19	21	20	25	37	15
Strippgasbedarf (mol/s)	15	13	13	14	20	10	
S-Konzentration der Clausfraktion (Mol-%)	28,1	29,2	30,1	29,4	24,5	27,3	
T(Sumpf T <sub>1</sub> ) (°C)	19	22	19	20	20	15	20
Verbrauchszahlen							
1. elektr. Leistungen (kW elektrisch)							
Pumpen	82	74	78	84	100	150	
Kompressoren	574	488	517	503	649	607	25
Fremdkälte	200	222	208	231	224	303	
gesamt	856	784	803	818	973	1060	
2. Dampfbedarf E7 (kW thermisch)	835	704	673	786	764	831	30
TMTA = 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-Triazin							
TMTO = 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-Triazin-2-on							
TDMAT = 1,3,5-Tris(Dimethylaminoethyl)-1,3,5-Triazin							
DMOO = 3,5-Dimethyl-1,3,5-Oxadiazin-4-on							
NMP = N-Methyl-Pyrrolidon-2							
PGE = Polyethylenglycoldialkylether							35

## Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Entfernung anorganischer und/oder organischer Schwefelverbindungen wie H<sub>2</sub>S, COS, CS<sub>2</sub>, Mercaptanen und dergleichen aus Gasen, die wenigstens eine weitere der Komponenten H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, CO und aliphatische Kohlenwasserstoffe enthalten, durch Wäsche mit einem physikalisch wirkenden Waschmittel, dadurch gekennzeichnet, daß als Waschmittel eine Verbindung eingesetzt wird, deren Grundstruktur ausgewählt ist aus den Heterocyclen mit einer Gliederzahl n größer/gleich 5 mit wenigstens drei Heteroatomen, von denen mindestens eines ein Stickstoffheteroatom ist, und wobei der Stickstoff doppelt gebunden oder einfach gebunden und organylsubstituiert ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anzahl der Stickstoffheteroatome die Zahl weiterer Heteroatome um mindestens 1 überwiegt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundstruktur ein fünfgliedriger Heterocyclus ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundstruktur ein sechsgliedriger Heterocyclus ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß drei der Heteroatome Stickstoff sind.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Heteroatome Stickstoff und Sauerstoff sind.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß zwei der Heteroatome Stickstoff und ein Heteroatom Sauerstoff sind.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundstruktur des Waschmittels ausgewählt ist aus einer der Familien der Triazole, Triazolidine, Triazine oder Triazinane.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundstruktur des Waschmittels ausgewählt ist aus einer der Familien der Oxadiazole, Oxadiazolidine, Oxadiazine oder Oxadiazinane.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Organylsubstituenten an den einfach gebundenen Stickstoffheteroatomen aus Alkyl-, Alkylaminodialkyl-, Alkylketonalkyl-, Alkyletheralkyl-, Alkylamidialkyl-, Alkylpolyaminodialkyl-, Alkylpolyether- oder Alkylpolyetherdialkylaminoren ausgewählt sind.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Ringmethy-

lengruppe durch eine Ringketongruppe ersetzt ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Wasserstoffatom an einem oder mehreren Ringkohlenstoffatomen durch eine Alkyl-, Alkylaminodialkyl-, Alkylketonalkyl-, Alkyletheralkyl-, Dialkylamidalkyl-, Alkylpolyaminodialkyl-, Alkylpolyether- oder Alkylpolyetherdialkylaminogruppe substituiert ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Waschmittel bei einem Druck in der Waschkolonne, der zwischen 10 und 120 bar, bevorzugt zwischen 15 und 60 bar, liegt, eingesetzt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Waschmittel bei einer Waschttemperatur zwischen 0°C und 80°C, bevorzugt zwischen 0°C und 50°C, eingesetzt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß mit dem Waschmittel Rohgase mit einem H<sub>2</sub>S-Gehalt von 0,1 bis 10 mol-%, bevorzugt 0,3 bis 5 mol-%, gewaschen werden.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der H<sub>2</sub>O-Gehalt im Waschmittel bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, beträgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Waschmittel 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-Triazinan und/oder 3,5-Dimethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on und/oder 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-Triazinan-2-on und/oder 1,3,5-Tri(Dimethylaminoethyl)-1,3,5-Triazinan eingesetzt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Waschmittel zweikernige Ringsysteme eingesetzt werden, wobei wenigstens einer der Ringe einer der in den vorangehenden Ansprüchen genannten Heterocyklen ist.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Waschmittel über Polyalkylaminobrücken verbundene Ringe eingesetzt werden, wobei wenigstens einer der Ringe einer der in den vorangehenden Ansprüchen genannten Heterocyklen ist.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß ein physikalisch wirkendes Waschmittelkomposit eingesetzt wird, in welchem wenigstens eine Hauptkomponente die Grundstruktur eines der in den vorangehenden Ansprüchen genannten Heterocyklen aufweist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite —

